



(19)

(11) Publication number: 03227489

Generated Document.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 02018868

(51) Intl. Cl.: D21H 17/37

(22) Application date: 31.01.90

(30) Priority:

(43) Date of application  
publication: 08.10.91(84) Designated  
contracting states:

(71) Applicant: MITSUI TOATSU CHEM INC

(72) Inventor: MATSUBARA TSUGIO  
HAYANO SABURO  
TOKI HIROTOSHI  
TSUTSUMI HARUKI

(74) Representative:

(54) ADDITIVE FOR  
PAPER-MAKING PROCESS

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject additive having remarkable paper-strengthening effect and exhibiting small variation of the effect in case of pH-variation of a paper-making system by polymerizing a vinyl monomer composed essential of (meth)acrylamide monomer in the presence of a water-soluble polymer.

**CONSTITUTION:** The objective additive can be produced by polymerizing a vinyl monomer containing (meth)acrylamide monomer as essential component in the presence of a water-soluble polymer [preferably a polymer composed of (meth)acrylamide monomer,

**BEST AVAILABLE COPY**

an anionic vinyl monomer, a  
cationic vinyl monomer and a  
nonionic vinyl monomer].

COPYRIGHT: (C)  
1991,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-227489

⑮ Int. Cl.<sup>9</sup>  
D 21 H 17/37

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)10月8日

7003-4L D 21 H 3/38 101

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全10頁)

⑭ 発明の名称 製紙用添加剤

⑯ 特 願 平2-18868

⑰ 出 願 平2(1990)1月31日

⑱ 発 明 者	松 原	次 男	神奈川県横浜市栄区中野町1071-2
⑱ 発 明 者	早 野	三 郎	神奈川県横浜市栄区小菅谷町1612
⑱ 発 明 者	土 岐	宏 俊	神奈川県横浜市栄区飯島町2882
⑱ 発 明 者	堤	春 樹	神奈川県横浜市栄区鍛冶ヶ谷669
⑲ 出 願 人	三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号		

明 細 書

1. 発明の名称

製紙用添加剤

2. 特許請求の範囲

- 1) 水溶性重合体の存在下で(メタ)アクリルアミド単量体を必須成分とするビニル系単量体を重合することを特徴とする製紙用添加剤。
- 2) 水溶性重合体が、反応性ビニル単量体を必須成分とし次の(A)~(D)に示す単量体の1種または2種以上からなる共重合体である、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

(A) (メタ)アクリルアミド単量体

(B) アニオン性ビニル単量体

(C) カチオン性ビニル単量体

(D) ノニオン性ビニル単量体

- 3) 水溶性重合体の存在下で重合するビニル系単量体が、(メタ)アクリルアミド単量体の単独重合、または(メタ)アクリルアミド単量体と更に次の(E)~(G)に示す単量体の1種または2種以上から選ばれる単量体との共重合である特許請求

の範囲第1項に記載の組成物。

(E) アニオン性ビニル単量体

(F) カチオン性ビニル単量体

(G) ノニオン性ビニル単量体

- 4) 水溶性重合体に基づく固形分が、その存在下で(メタ)アクリルアミド単量体を必須成分とするビニル系単量体を重合して得られる最終製品に基づく全固形分に対して3wt%~80wt%である特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

- 5) 水溶性重合体中の反応性ビニル単量体成分が0.01mol%~20mol%である特許請求の範囲第2項に記載の組成物。

- 6) 特許請求の範囲第1項に記載の製紙用添加剤を、製紙用パルプ原料の固形分に対して0.03wt%~3wt%の範囲で添加することを特徴とする紙。

- 7) 特許請求の範囲第1項に記載の製紙用添加剤を、製紙用パルプ原料の固形分に対して0.03wt%~3wt%の範囲で添加することを特徴とする紙の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は紙の紙力増強剤に関する。更に詳しくは抄紙する際のパルプスラリーのpH（以下、抄紙pHと称す）の変動に対して効果の変動が小さく、またパルプスラリー中に存在する溶解成分、例えば硫酸ナトリウムや硫酸カルシウム等の無機塩、に対して効果の低下が小さい紙力増強剤に関する。

## 〔従来の技術〕

従来、紙力増強剤はアニオン性ポリアクリルアミド（以下、ポリアクリルアミドをPAMと称す）の単独使用が主流であったが、排水規制等の問題による白水のクローズド化、あるいは中性抄紙への移行、それに伴うサイズ剤の定着不良、濾水性及び填料歩留等のさらなる向上等が目的とされ、アニオン性PAMと両性（カチオン）PAMの併用系に使用方法が変わってきた。アニオン性PAMと両性（カチオン）PAMの併用により、濾水性、填料やサイズ剤の定着性能、及び紙力効果等は改善された。又、最近ではアニオン性PAM

と両性（カチオン）PAMの同時添加処方、混合添加処方が開発され、さらなる濾水性、サイズ剤の定着、及び紙力効果が期待できるようになった。しかしながら、設備面ではアニオン用と両性（カチオン）用に2系列必要となる。又、洋紙分野で重要視される白色度も大きく低下することが知られている。これはアニオン性PAMと両性（カチオン）PAMの凝集により、白色度を大きく低下させる微細繊維や白水系内の塵等まで紙中に歩留らせることが大きな要因となっている。更に凝集力の強さから紙の地合の低下が問題となる場合もでてくる。

最近になり、第3級アミノ基を有するビニルモノマーまたはそれらの、有機ないし無機酸の塩類、あるいは該第3級アミノ基を有するビニルモノマーと4級化剤との反応によって得られる第4級アンモニウム塩類のカチオン性ビニル単量体とアクリルアミドを主原料として製造される紙力増強剤がかなり使用され始めている。これらの紙力増強剤は一般的に単独で使用され、単独使用としては

比較的広い有効抄紙pH領域を持ち、紙力強度、サイズ剤の定着効果、填料の歩留効果、及び白色度低下が小さい特徴等を得られるが、強度面では、アニオン性PAMと両性（カチオン）PAMの併用系に比べ満足できていないのが現状である。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は紙力効果が高く、更に抄紙pHの変動に対して紙力効果の変動が小さく、またパルプスラリー中に存在する溶解成分に対して紙力効果の変動が小さい製紙用添加剤を提供するものである。

## 〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は、本問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

即ち、次の発明である。

- 1) 水溶性重合体の存在下で（メタ）アクリルアミド単量体を必須成分とするビニル系単量体を重合することを特徴とする製紙用添加剤。
- 2) 水溶性重合体が、反応性ビニル単量体を必須成分とし次の（A）～（D）に示す単量体の1種または2種以上からなる共重合体である、特許請求の

範囲第1項に記載の組成物。

- （A）（メタ）アクリルアミド単量体
- （B）アニオン性ビニル単量体
- （C）カチオン性ビニル単量体
- （D）ノニオン性ビニル単量体

3) 水溶性重合体の存在下で重合するビニル系単量体が、（メタ）アクリルアミド単量体の単独重合、または（メタ）アクリルアミド単量体と更に次の（E）～（G）に示す単量体の1種または2種以上から選ばれる単量体との共重合である特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

- （E）アニオン性ビニル単量体
- （F）カチオン性ビニル単量体
- （G）ノニオン性ビニル単量体

4) 水溶性重合体に基づく固形分が、その存在下で（メタ）アクリルアミド単量体を必須成分とするビニル系単量体を重合して得られる最終製品に基づく全固形分に対して3wt%～80wt%である特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

5) 水溶性重合体中の反応性ビニル単量体成分が

0.01mol%～20mol%である特許請求の範囲第2項に記載の組成物。

6) 特許請求の範囲第1項に記載の製紙用添加剤を、製紙用パルプ原料の固形分に対して0.03wt%～3wt%の範囲で添加することを特徴とする紙。

7) 特許請求の範囲第1項に記載の製紙用添加剤を、製紙用パルプ原料の固形分に対して0.03wt%～3wt%の範囲で添加することを特徴とする紙の製造方法。

本発明を更に詳しく説明する。

水溶性重合体の存在下で(メタ)アクリルアミド単体を必須成分とするビニル系単体を重合して得られる製紙用添加剤であるが、この最終製品の構成単位として好ましいのは、(メタ)アクリルアミド単体成分が50～97.9997mol%、反応性ビニル単体成分が0.0003mol%～12mol%、アニオン性ビニル単体成分が0～20mol%、カチオン性ビニル単体成分が2～50mol%、ノニオン性ビニル単体成分が0～30mol%である。従ってこの構成単位は水溶性重合体と、その存在下

で、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-tert.-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等を例示することができる。

アニオン性ビニル単体とは、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸、クロトン酸もしくはシトラコン酸等の不飽和カルボン酸あるいはそれらのナトリウム塩もしくはカリウム塩などのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩等を例示することができる。また、例えばビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の不飽和スルホン酸あるいはそれらのナトリウム塩もしくはカリウム塩等のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩等を例示することができる。

カチオン性ビニル単体とは、アミノ基を有するビニル単体またはそれらの有機ないし無機酸の塩類である。第3級アミノ基を有するものとし

て重合するビニル系単体とで自由に構成して良い。

本特許で述べる水溶性重合体中の反応性ビニル単体成分が0.01mol%～20mol%である理由は0.01mol%未満の場合は紙力増強効果が小さく、20mol%を超える場合は水溶性重合体自身や水溶性重合体の存在下で(メタ)アクリルアミド単体を必須成分とするビニル系単体との間で過度の架橋反応が起こり製紙用添加剤がゲル化してしまい使用不能になるからである。

本特許で述べる反応性ビニル単体とは、付加反応性を有する置換基を保有する単体であり、例えばN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド誘導体、グリシジル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、アクロレイン等をあげることができる。N-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド誘導体としては、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミドを含み、例えばN-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メ

タ)アクリルアミド、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジアルキルアミノプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル誘導体類、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジアルキルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド-3-メチルブチルジメチルアミン等の(メタ)アクリルアミド誘導体類を例示することができる。

第4級アンモニウム塩を有するものとして、第3級アミノ基を有するビニル単体と4級化剤との反応によって得られる第4級アンモニウム塩類を例示でき、4級化剤としてハロゲン化アルキル、ジアルキル硫酸、エピクロルヒドリン、ハロゲン化ベンジル等を例示することができる。また、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドを例示することもできる。

ノニオン性ビニル単体とは、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル、ま

たメチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル、またメトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド化合物、またスチレン、メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、また酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、N-ビニルホルムアミド等を例示することができる。

水溶性重合体に基づく固形分が、その存在下で(メタ)アクリルアミド単量体を必須成分とするビニル系単量体を重合して得られる最終製品に基づく全固形分に対して3wt%~80wt%であるが、好ましくは5wt%~50wt%である。この範囲が必要な理由は、3wt%未満の場合は本発明が解決しようとする問題点が解決できず、80wt%を超える場合は重合収率が低くなることと、重合物のゲル化の危険性が非常に高くなる問題があるからである。

亜硫酸水素塩、鉄、銅、コバルトなどの低次のイオン化の塩、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン等の有機アミン、更にはアルドース、ケトース等の還元糖などをあげることができる。

また、アゾ化合物としては、2,2'-アゾビス-4-アミジノプロパン塩酸塩、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、4,4'-アゾビス-4-シアノバレイン酸及びその塩等を使用することができる。更に、上記した重合開始剤を2種以上併用することも可能である。

重合温度は単一重合開始剤の場合には、より低く概ね30~90℃であり、レドックス系重合開始剤の場合にはより低く概ね5~50℃である。また、重合中は必ずしも同一温度に保つ必要はなく、重合の進行に伴い適宜変えてよく一般に重合の進行に伴い発生する重合熱により昇温する。その時の重合器内の雰囲気は特に限定はないが、重合を速やかに行わせるには窒素ガスのような不活性ガスで置換したほうがよい。重合時間は特に限定はないが、概ね1~20時間である。

本発明の共重合体を得る方法としては、この種の水溶性ビニル単量体の重合に用いられる公知の方法が用いられる。

たとえば重合法としてはラジカル重合が好ましい。単量体濃度は2~30重量%好ましくは5~30重量%である。重合開始剤としては水溶性のものであれば特に制限はなく、通常単量体水溶液に溶解して使用される。具体的には、過酸化水素、過酸化ベンゾイルの如き過酸化物、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムの如き過硫酸塩、臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウムの如き臭素酸塩、過ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸カリウム、過ホウ酸アンモニウムの如き過ホウ酸塩、過炭酸ナトリウム、過炭酸カリウム、過炭酸アンモニウムの如き過炭酸塩、過リン酸ナトリウム、過リン酸カリウム、過リン酸アンモニウムの如き過リン酸塩、tert.-ブチルパーオキシド等が挙げられる。この場合、単独でも使用できるが、還元剤と組合せてレドックス系重合剤としても使える。還元剤としては、例えば亜硫酸塩、

本発明の製紙用添加剤の分子量は、現在一般的にPAM系製紙用添加剤として使用されているものと同等でよく、重量平均分子量で10万~200万程度でよい。

特許請求の範囲第1項に記載の製紙用添加剤を、製紙用パルプ原料の固形分に対して0.03wt%~3wt%の範囲で添加するが、好ましくは0.1wt%~2wt%である。この範囲が必要な理由は、0.03wt%未満の場合は紙力増強効果が小さく、3wt%を超える場合は非経済的であるからである。

本発明により紙を製造する際、パルプはどの種類でも使用できる。また、パルプに添加される物質として本発明の様な紙力増強剤としての製紙用添加剤の他に、一般的にはアルミナポリマー(硫酸バンド、ポリ塩化アルミニウム等)、サイズ剤、填料、歩留り向上剤等が添加される場合が多いが、本発明はこれらの条件に限定されるものではない。

#### (作用)

本発明によれば紙力効果が高く、更に抄紙pHの変動に対して紙力効果の変動が小さく、またパ

ルブスラリー中に存在する溶解成分に対して低力効果の変動が小さい製紙用添加剤を提供することができた。その理由は必ずしも明かではないが、従来のPAM系製紙用添加剤は比較的直鎖状の構造を持っていたのに対し、本発明のPAM系製紙用添加剤は部分的に分岐あるいは架橋した構造や、重合体が重合体を抱え込んでいる構造が多くなっているものと推察される。紙は直径数ミクロンから数十ミクロンで長さ数百ミクロンから数ミリのパルプ繊維が絡み合った構造を持っている。PAM系製紙用添加剤の低力効果の向上はパルプ繊維間の水素結合の補強にあると言われており、PAM系製紙用添加剤に対して非常に粗な構造である紙のパルプ繊維間の水素結合を補強するには、従来のPAM系製紙用添加剤よりも3次元的な構造の方が適していると推察され、本特許のPAM系製紙用添加剤の低力効果の向上につながっているものと推察される。

また、製紙用添加剤はパルプへ定着する際に電気的な引力が中心に作用していると言われており、

攪拌しながら、10%過硫酸アンモニウム水溶液および10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を投入して重合を開始して3時間保持した。その後水を加えて全量を1000部としたところ、25℃のブルックフィールド粘度12ボイズの水溶性重合体(A)を得た。

攪拌機、遠流冷却管、温度計、窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに、この水溶性重合体(A) 150部、40%アクリルアミド 280部、80%アクリル酸10部、水 400部を仕込み、25%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH4.5に調整した。しかる後窒素ガスを吹き込みながら、内温を40℃に昇温させた。攪拌しながら、10%過硫酸アンモニウム水溶液および10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を投入して重合を開始して3時間保持した。その後水を加えて全量を1000部としたところ、25℃のブルックフィールド粘度57ボイズの水溶液を得た。

#### 実施例2

攪拌機、遠流冷却管、温度計、窒素ガス導入管

本特許のPAM系製紙用添加剤はこの効果に加えて、前述の構造がパルプへの物理的な定着をも与えるために、抄紙pHの変動に対して効果の変動が小さく、またパルプスラリー中に存在する溶解成分に対して効果の変動が小さい特性を付与しているのではないかと推察される。

#### 【実施例】

以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何等制限を受けるものではない。

尚、以下において%及び部は特記せぬ限りすべて重量%及び重量部を表すものとする。

#### 実施例1

攪拌機、遠流冷却管、温度計、窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコにメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド 180部、反応性ビニル単量体としてグリシジルメタクリレート20部と水 750部を仕込んだ。しかる後窒素ガスを吹き込みながら、内温を30℃に昇温させた。

を備えた4つ口フラスコに80%アクリル酸 225部、反応性ビニル単量体としてN-メチロールアクリルアミド20部と水 450部を仕込み、25%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH4.5に調整した。しかる後窒素ガスを吹き込みながら、内温を30℃に昇温させた。攪拌しながら、10%過硫酸アンモニウム水溶液および10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を投入して重合を開始して3時間保持した。その後水を加えて全量を1000部としたところ、25℃のブルックフィールド粘度21ボイズの水溶性重合体(B)を得た。

攪拌機、遠流冷却管、温度計、窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに、この水溶性重合体(B) 80部、40%アクリルアミド 235部、ジメチルアミノエチルメタクリレート40部、水 500部を仕込み、20%硫酸水溶液を加えてpH4.5に調整した。しかる後窒素ガスを吹き込みながら、内温を40℃に昇温させた。攪拌しながら、10%過硫酸アンモニウム水溶液および10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を投入して重合を開始して3時間保持し

た。その後水を加えて全量を1000部としたところ、25℃のブルックフィールド粘度50ボイズの水溶液を得た。

#### 実施例3

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素ガス導入口を備えた4つ口フラスコに40%アクリルアミド 385部、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド 5部、80%アクリル酸20部、アクリロニトリル20部、反応性ビニル単量体としてN-メチロールアクリルアミド 5部と水 500部を仕込み、25%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH4.5に調整した。しかる後窒素ガスを吹き込みながら、内温を80℃に昇温させた。攪拌しながら、10%過硫酸アンモニウム水溶液および10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を投入して重合を開始して3時間保持した。その後水を加えて全量を1000部としたところ、25℃のブルックフィールド粘度11ボイズの水溶性重合体(C)を得た。

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素ガス導入口を備えた4つ口フラスコに、この水溶性重合体(C)

1000部としたところ、25℃のブルックフィールド粘度10ボイズの水溶性重合体(D)を得た。

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素ガス導入口を備えた4つ口フラスコに、この水溶性重合体(D) 150部、40%アクリルアミド 280部、80%アクリル酸10部、水 400部を仕込み、25%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH4.5に調整した。しかる後窒素ガスを吹き込みながら、内温を40℃に昇温させた。攪拌しながら、10%過硫酸アンモニウム水溶液および10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を投入して重合を開始して3時間保持した。その後水を加えて全量を1000部としたところ、25℃のブルックフィールド粘度51ボイズの水溶液を得た。実施例1で反応性単量体を使用しなかった場合の比較例である。

#### 比較例2

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素ガス導入口を備えた4つ口フラスコに80%アクリル酸 225部と水 450部を仕込み、25%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH4.5に調整した。しかる後窒素ガ

C) 300部、40%アクリルアミド 175部、ジメチルアミノエチルメタクリレート20部、水 400部を仕込み、20%硫酸水溶液を加えてpH4.5に調整した。しかる後窒素ガスを吹き込みながら、内温を40℃に昇温させた。攪拌しながら、10%過硫酸アンモニウム水溶液および10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を投入して重合を開始して3時間保持した。その後水を加えて全量を1000部としたところ、25℃のブルックフィールド粘度81ボイズの水溶液を得た。

#### 比較例1

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素ガス導入口を備えた4つ口フラスコにメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド 180部と水 750部を仕込んだ。しかる後窒素ガスを吹き込みながら、内温を30℃に昇温させた。攪拌しながら、10%過硫酸アンモニウム水溶液および10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を投入して重合を開始して3時間保持した。その後水を加えて全量を

スを吹き込みながら、内温を80℃に昇温させた。攪拌しながら、10%過硫酸アンモニウム水溶液および10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を投入して重合を開始して3時間保持した。その後水を加えて全量を1000部としたところ、25℃のブルックフィールド粘度30ボイズの水溶性重合体(E)を得た。

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素ガス導入口を備えた4つ口フラスコに、この水溶性重合体(E) 80部、40%アクリルアミド 235部、ジメチルアミノエチルメタクリレート40部、水 500部を仕込み、20%硫酸水溶液を加えてpH4.5に調整した。しかる後窒素ガスを吹き込みながら、内温を40℃に昇温させた。攪拌しながら、10%過硫酸アンモニウム水溶液および10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を投入して重合を開始して3時間保持した。その後水を加えて全量を1000部としたところ、25℃のブルックフィールド粘度45ボイズの水溶液を得た。実施例2で反応性単量体を使用しなかった場合の比較例である。



## 比較例 3

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素ガス導入口を備えた4つ口フラスコに40%アクリルアミド 385部、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド 5部、80%アクリル酸20部、アクリロニトリル20部と水 500部を仕込み、25%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH4.6に調整した。しかる後窒素ガスを吹き込みながら、内温を30℃に昇温させた。攪拌しながら、10%過硫酸アンモニウム水溶液および10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を投入して重合を開始して3時間保持した。その後水を加えて全量を1000部としたところ、25℃のブルックフィールド粘度21ポイズの水溶性重合体(F)を得た。

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素ガス導入口を備えた4つ口フラスコに、この水溶性重合体(F) 300部、40%アクリルアミド 175部、ジメチルアミノエチルメタクリレート20部、水 400部を仕込み、20%硫酸水溶液を加えてpH4.5に調整した。しかる後窒素ガスを吹き込みながら、内温

反応性ビニル単量体を使用した水溶性重合体が存在せず、反応性ビニル単量体を除いた他のビニル単量体成分が実施例1と同じ組成になるように一括で重合した場合の比較例である。

## 応用例 1

CSF450mlに叩解した段ボール故紙の1%パルプスラリーに硫酸バンドを加えてpHを3水準に調整した。硫酸バンドを1%パルプスラリーのパルプに対して0.5%、1%、2%添加したもののpHがそれぞれ8.5、5.6、4.7であった。このそれぞれの1%パルプスラリーに実施例1~3で製造した製紙用添加剤と比較例1~4で製造した製紙用添加剤をパルプに対して固形分で0.5%になる様に添加した。これらのパルプスラリーをタッピースタンダードシートマシンにより坪量150g/㎡の紙に抄造し、JIS-P8112により破断強度を、熊谷理機工業(株)のインターナルボンデスターでZ軸強度を測定した。その結果を表1-1と表1-2に示す。尚、ブランク

を40℃に昇温させた。攪拌しながら、10%過硫酸アンモニウム水溶液および10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を投入して重合を開始して3時間保持した。その後水を加えて全量を1000部としたところ、25℃のブルックフィールド粘度58ポイズの水溶液を得た。実施例3で反応性単量体を使用しなかった場合の比較例である。

## 比較例 4

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素ガス導入口を備えた4つ口フラスコにメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド27部、40%アクリルアミド 280部、80%アクリル酸10部、水 400部を仕込み、25%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH4.5に調整した。しかる後窒素ガスを吹き込みながら、内温を40℃に昇温させた。攪拌しながら、10%過硫酸アンモニウム水溶液および10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を投入して重合を開始して3時間保持した。その後水を加えて全量を1000部としたところ、25℃のブルックフィールド粘度54ポイズの水溶液を得た。実施例1で

は製紙用添加剤を添加していないことを示す。

## 応用例 2

CSF450mlに叩解した段ボール故紙の1%パルプスラリーに硫酸バンドを加えてpH5.5に調整した。この1%パルプスラリーに対して硫酸ナトリウムを0、2000、4000ppm加えたところそれぞれの1%パルプスラリーの電気伝導度は0.15、2.70、5.21μS/cmとなった。このそれぞれの1%パルプスラリーに実施例1~3で製造した製紙用添加剤と比較例1~4で製造した製紙用添加剤をパルプに対して固形分で0.5%になる様に添加した。これらのパルプスラリーをタッピースタンダードシートマシンにより坪量150g/㎡の紙に抄造し、JIS-P8112により破断強度を、JIS-P8126により圧縮強度を測定した。その結果を表2-1と表2-2に示す。尚、ブランクは製紙用添加剤を添加していないことを示す。

## 応用例 3

CSF430mlに叩解した段ボール故紙の1%パルプスラリーに硫酸バンドを加えてpH5.5

に調整した。この1%パルプスラリーに対してリグニンスルホン酸ソーダを0、100、200ppm加えた。このそれぞれの1%パルプスラリーに実施例1~3で製造した製紙用添加剤と比較例1~4で製造した製紙用添加剤をパルプに対して固形分で0.5%になる様に添加した。これらの1%パルプスラリーをクッピースタンダードシートマシンにより坪量150g/㎡の紙に抄造し、JIS-P8112により破裂強度を、JIS-P8126により圧縮強度を測定した。その結果を表3-1と表3-2に示す。尚、ブランクは製紙用添加剤を添加していないことを示す。

表1-1

製紙用添加剤の種類	抄紙pH	比破裂強度	Z軸強度 kg・cm
実施例1	4.7	2.38	2.21
実施例1	5.8	2.41	2.25
実施例1	6.5	2.39	2.24
実施例2	4.7	2.39	2.18
実施例2	5.8	2.43	2.20
実施例2	6.5	2.45	2.29
実施例3	4.7	2.45	2.25
実施例3	5.8	2.49	2.25
実施例3	6.5	2.48	2.31
ブランク	4.7	1.81	1.48
ブランク	5.8	1.84	1.48
ブランク	6.5	1.85	1.51

表1-2

製紙用添加剤の種類	抄紙pH	比破裂強度	Z軸強度 kg・cm
比較例1	4.7	2.23	2.02
比較例1	5.8	2.33	2.12
比較例1	6.5	2.35	2.28
比較例2	4.7	2.25	1.95
比較例2	5.8	2.31	2.13
比較例2	6.5	2.39	2.17
比較例3	4.7	2.16	1.97
比較例3	5.8	2.28	2.08
比較例3	6.5	2.36	2.19
比較例4	4.7	2.05	1.78
比較例4	5.8	2.22	1.91
比較例4	6.5	2.30	2.10

表2-1

製紙用添加剤の種類	硫酸ナリウム ppm	比破裂強度	比圧縮強度
実施例1	0	3.88	18.7
実施例1	2000	3.81	18.6
実施例1	4000	3.59	18.6
実施例2	0	3.85	18.6
実施例2	2000	3.88	18.4
実施例2	4000	3.61	18.3
実施例3	0	3.72	18.8
実施例3	2000	3.64	18.8
実施例3	4000	3.80	18.5
ブランク	0	2.83	18.6
ブランク	2000	2.81	18.4
ブランク	4000	2.82	18.8

表 2 - 2

製紙用添加 剤の種類	硫酸ナトリウム ppm	比破裂 強度	比圧縮 強度
比較例 1	0	3.55	18.2
比較例 1	2000	3.46	18.0
比較例 1	4000	3.40	17.7
比較例 2	0	3.55	18.0
比較例 2	2000	3.50	17.7
比較例 2	4000	3.43	17.4
比較例 3	0	3.80	18.1
比較例 3	2000	3.53	18.0
比較例 3	4000	3.42	17.5
比較例 4	0	3.45	17.8
比較例 4	2000	3.33	17.5
比較例 4	4000	3.20	17.0

表 3 - 1

製紙用添加 剤の種類	リグニンスルホン 酸ソーダ ppm	比破裂 強度	比圧縮 強度
実施例 1	0	2.59	16.6
実施例 1	100	2.80	18.6
実施例 1	200	2.54	18.3
実施例 2	0	2.57	16.3
実施例 2	100	2.55	18.4
実施例 2	200	2.51	18.0
実施例 3	0	2.63	16.7
実施例 3	100	2.67	18.6
実施例 3	200	2.58	18.5
ブランク	0	1.89	14.4
ブランク	100	1.87	14.8
ブランク	200	1.90	14.5

表 3 - 2

製紙用添加 剤の種類	リグニンスルホン 酸ソーダ ppm	比破裂 強度	比圧縮 強度
比較例 1	0	2.47	18.0
比較例 1	100	2.35	15.7
比較例 1	200	2.22	15.4
比較例 2	0	2.48	15.9
比較例 2	100	2.39	15.5
比較例 2	200	2.25	15.4
比較例 3	0	2.61	18.2
比較例 3	100	2.44	15.9
比較例 3	200	2.27	15.7
比較例 4	0	2.37	15.8
比較例 4	100	2.21	15.3
比較例 4	200	2.02	15.0

## 〔発明の効果〕

本発明によれば紙力効果が高く、更に抄紙 pH の変動に対して効果の変動が小さく、またパルプスラリー中に存在する溶解成分に対して効果の変動が小さい紙力増強剤を得ることができる。

即ち、応用例 1 に示すように抄紙 pH が変動した場合、本発明でない比較例 1～4 の製紙用添加剤に対し本発明の実施例 1～3 の製紙用添加剤は紙力効果が高く且つ紙力効果の変動が小さい。

また、応用例 2 に示すようにパルプスラリー中に存在する代表的な無機塩である硫酸ナトリウムの存在量の多少により、本発明でない比較例 1～4 の製紙用添加剤に対し本発明の実施例 1～3 の製紙用添加剤は紙力効果が高く且つ紙力効果の変動が小さい。

更に、応用例 3 に示すようにパルプスラリー中に有機物の例としてリグニンスルホン酸ソーダの存在量が増加することにより、本発明でない比較例 1～4 の製紙用添加剤に対し本発明の実施例 1～3 の製紙用添加剤は紙力効果が高く且つ紙力効

果の変動が小さい。

以上のように本発明の製紙用添加剤は紙力効果が高く、且つ抄紙pHの変動やパルプスラリー中の各種溶解成分濃度の変動による、いわゆる紙の抄紙条件の変動に対して非常に抵抗性のある優れたものであることは明かであり、本発明の意義は大きい。

特許出願人

三井東圧化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**